

明細書

変性エポキシ樹脂、その製造方法、感光性樹脂組成物及び感光性エレメント

技術分野

[0001] 本発明は、変性エポキシ樹脂、その製造方法、感光性樹脂組成物及び感光性エレメントに関する。

背景技術

[0002] 従来、フレキシブルプリント配線板(Flexible Printed Circuit; 以下、「FPC」という。)と呼ばれるフィルム状のプリント配線板が、特にカメラ、磁気ヘッド、携帯電話などの小型機器に用いられている。これは、FPCがそれ自体を折り曲げてもその機能を維持することができることから、上述のような小型機器に収容するプリント配線板として最適であることによる。特に近年においては、各種電子機器の更なる小型化及び軽量化の要請が増えてきており、このような機器の配線用にFPCを採用することで、該小型機器の寸法及び重量減少、製品コストの低減並びに設計の単純化等が実現されてきている。

[0003] このFPCに用いられるソルダーレジストは、通常のプリント配線板に用いられるソルダーレジストと同様に、現像性、高解像度、絶縁性、はんだ耐熱性、耐めつき性等が要求されるが、それに加えて、FPCを折り曲げた際に破壊されないような可撓性も要求される。

[0004] 現在のところ、FPCに備えられるソルダーレジストとしては、上記各種特性を比較的満足させることから接着剤付きのポリイミドフィルムを打ち抜いて形成されるカバーレイが最も多く採用されている。しかしながら、このカバーレイは、型抜きに用いられる金型が非常に高価なものであること、並びに該カバーレイを積層する際には人手によって位置合わせ及び貼り合わせを行うことから製造コストが高くなってしまうという問題点がある。更には、FPCが電子機器の小型化の要請に応えるべく採用されているにも関わらず、そのFPCにカバーレイを用いたソルダーレジストを備えようとすると、微細パターンの形成が困難になってしまうという問題点もある。

[0005] これらの問題点を解決するために、特定のエポキシ樹脂と不飽和モノカルボン酸との付加生成物を無水コハク酸等と反応させることによって得られる不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂を含有する液状のFPC用インキ組成物が提案されている(例えば、特許文献1及び2参照。)。

[0006] また、可撓性のあるソルダーレジストを形成することを意図して、ノボラックエポキシ樹脂及びゴム変性ビスフェノールA型エポキシ樹脂との混合物をエチレン性不飽和カルボン酸と反応させて得られる生成物と、多塩基酸等との反応生成物を含有することを特徴とする液状の感光性樹脂組成物が提案されている(例えば、特許文献3参照)。

特許文献1:特開平7-207211号公報

特許文献2:特開平8-134390号公報

特許文献3:特開平9-5997号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、本発明者らは、上記特許文献に記載されているものを始めとした従来の液状のFPC用インキ組成物及び感光性樹脂組成物について詳細に検討を行ったところ、含有される変性エポキシ樹脂の重量平均分子量が10000以下の場合は塗膜性に乏しくなることを見出した。すなわち、本発明者らは、これらの組成物の塗膜をFPC等に形成すると塗膜がべとついてしまうため、作業性が低下するという問題があることを見出した。

[0008] また、これらの組成物に含有される変性エポキシ樹脂の重量平均分子量が50000以上の場合、これらの組成物を用いて最終的に得られるレジストフィルムは、その貯蔵安定性が低下することを本発明者らは見出した。さらには、通常、感光性樹脂組成物はプリント配線板上に塗布され部分的に硬化された後に、希アルカリ水溶液で現像処理され未硬化部分を剥離除去されるが、上記特許文献に記載されている組成物を硬化後、希アルカリ水溶液で現像処理しても、変性エポキシ樹脂の重量平均分子量が50000以上であると未硬化部分が十分に剥離除去されないことをも見出した。

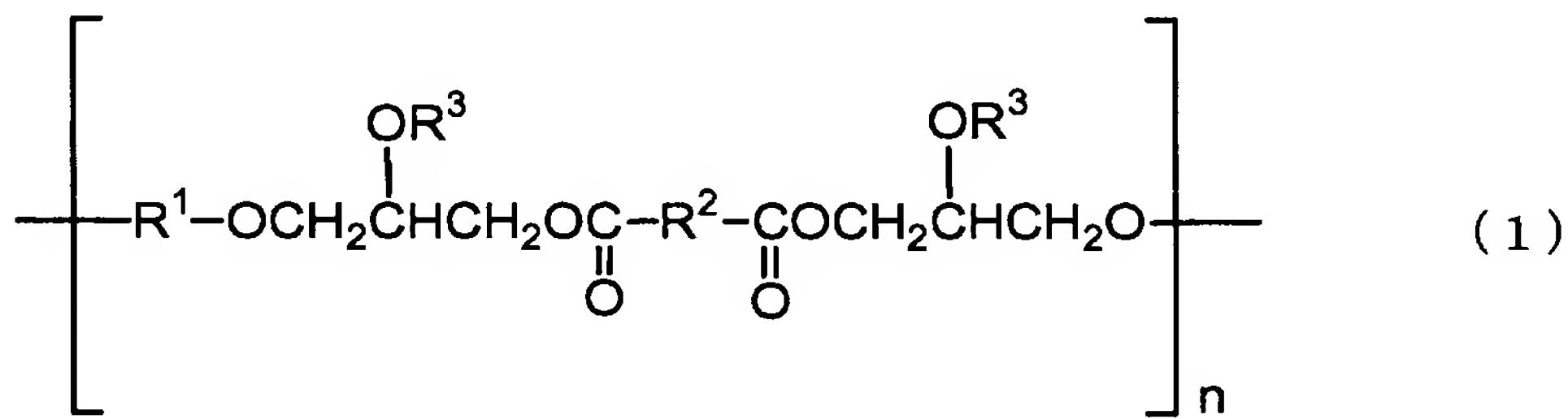
[0009] そこで、本発明は上記事情により鑑みてなされたものであり、FPCのカバーレイのようなフィルム状の基材上に形成される永久マスクとして要求される特性(特に、光感度、解像度、塗膜性、はんだ耐熱性、耐めつき性、及び可撓性)を同時に十分満足することのできる感光性樹脂組成物を調製できる変性エポキシ樹脂、その製造方法及びその感光性樹脂組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、このような感光性樹脂組成物を備えた感光性エレメントを提供することをも目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の構造を有する変性エポキシ樹脂を感光性樹脂組成物に含有させることで上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

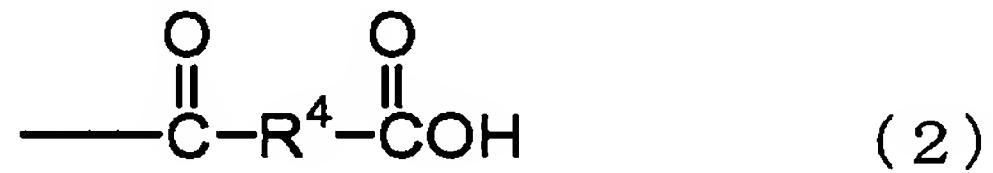
[0011] すなわち、本発明の変性エポキシ樹脂は、下記一般式(1)；

[化1]



で表される繰り返し単位を有することを特徴とする。ここで、式(1)中、R¹はジグリシジルエーテル型エポキシ化合物残基である二価の有機基を示し、R²は二塩基酸残基である二価の有機基を示し、R³は水素原子或いは下記一般式(2)；

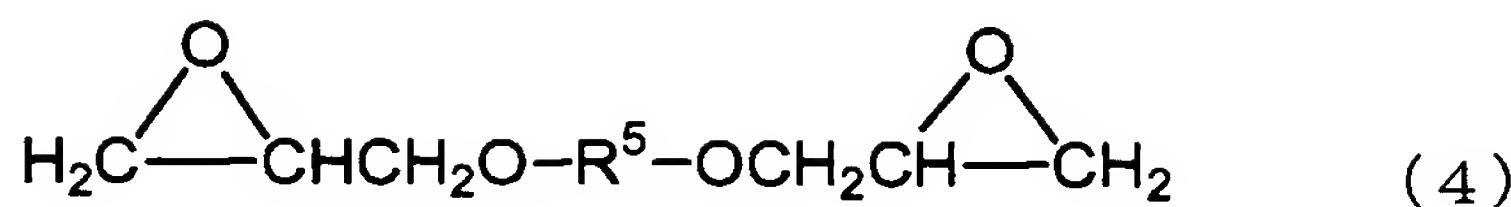
[化2]



で表される基を示し、nは1以上の整数を示す。また、式(2)中、R⁴は酸無水物残基を示す。なお、本明細書において、「変性エポキシ樹脂」とは、エポキシ化合物(エポキシ樹脂)を変性して得られる樹脂をいい、その「変性エポキシ樹脂」自体がエポキシ基(グリシジル基)を有しているか否かを問わない。

[0012] また、「ジグリシジルエーテル型エポキシ化合物」とは、下記一般式(4)；

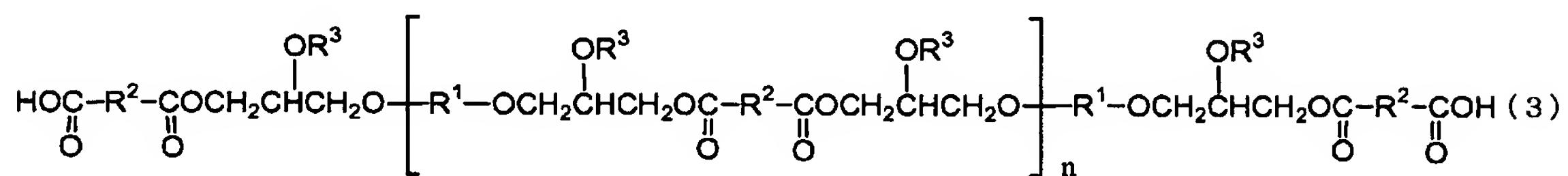
[化3]



で表される化合物のことをいう。ここで、 R^5 は二価の有機基を示す。

[0013] この変性エポキシ樹脂は、例えば、下記一般式(3)；

[化4]



で表される。ここで、式(3)中、 R^1 はジグリシジルエーテル型エポキシ化合物残基である二価の有機基を示し、 R^2 は二塩基酸残基である二価の有機基を示し、 R^3 は水素原子或いは上記一般式(2)で表される基を示し、 n は1以上の整数を示す。

[0014] また、本発明の変性エポキシ樹脂は、ジグリシジルエーテル型エポキシ化合物と二塩基酸との重合反応により中間生成物を得る第一工程と、中間生成物に酸無水物を付加する第二工程とを含む変性エポキシ樹脂の製造方法により得られる。

[0015] このような変性エポキシ樹脂は、エステル型鎖状結合を有し、分子全体が鎖状構造を有する傾向にあるためゲル化し難い傾向にあると考えられる。したがって、このような変性エポキシ樹脂を含有する感光性樹脂組成物により形成される感光性樹脂組成物層を備える感光性エレメントは、これを用いてレジスト膜を形成した場合、希アルカリ水溶液を用いた現像を良好に行うことができる。

[0016] 上述のようにして得られる変性エポキシ樹脂のうち、二塩基酸としてジカルボン酸を用いて得られるものであって、分子内に、カルボキシル基とグリシジル基との反応により生成したエステル結合による鎖状構造を有する変性エポキシ樹脂は、優れたアルカリ現像性を実現できる傾向にあるので好ましい。

[0017] このような構造を有する変性エポキシ樹脂は、少なくとも1つのカルボキシル基を有してもよく、10000～70000の重量平均分子量を有することが好ましい。これにより、該変性エポキシ樹脂を含有した感光性樹脂組成物の塗膜性及び希アルカリ水溶液による現像性等が更に向上する傾向にある。

[0018] また、その変性エポキシ樹脂は、70—200mgKOH/gの酸価を有することが好ましい。これにより、該変性エポキシ樹脂を含有した感光性樹脂組成物の硬化膜の電気絶縁性、耐薬品性及びめつき耐性等が更に向上的傾向にある。

[0019] さらに、本発明の変性エポキシ樹脂の製造方法は、ジグリシジルエーテル型エポキシ化合物と二塩基酸との重合反応により中間生成物を得る第一工程と、中間生成物に酸無水物を付加することにより変性エポキシ樹脂を得る第二工程とを含むことを特徴とする。このようにして製造された変性エポキシ樹脂は、分子内にエステル結合による鎖状構造、エーテル結合による網目構造及びエステル結合による網目構造を形成しうるので、アルカリ現像性を調整することが可能となる。

[0020] この際、二塩基酸としてジカルボン酸を用いることが、上記効果を一層発揮できる傾向にあるので好ましい。

[0021] このエポキシ樹脂の製造方法においては、重合反応の触媒として9.0以下のpKaを有する三級アミンを用いることが好ましい。これにより、該樹脂を用いて形成されるレジスト膜の希アルカリ水溶液による現像性が向上する傾向にある。なお「Ka」は酸解離定数を示し、「pKa」は、 $pKa = -\log(Ka)$ で定義される数値を示す。

[0022] また、本発明は、(A)上述した変性エポキシ樹脂と、(B)分子内に少なくとも一つのエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物と、(C)光重合開始剤と、を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物を提供する。

[0023] この感光性樹脂組成物は、上記(A)～(C)成分を必須成分とすることによって、FP Cのカバーレイのようなフィルム状の基材上に形成される永久マスクとして要求される特性(特に、光感度、解像度、塗膜性、はんだ耐熱性、耐めつき性、及び可撓性)を十分満足することができ、その結果、感光性エレメントの特性の向上並びに高解像、高密度のプリント配線板の効率的な生産が可能となる。

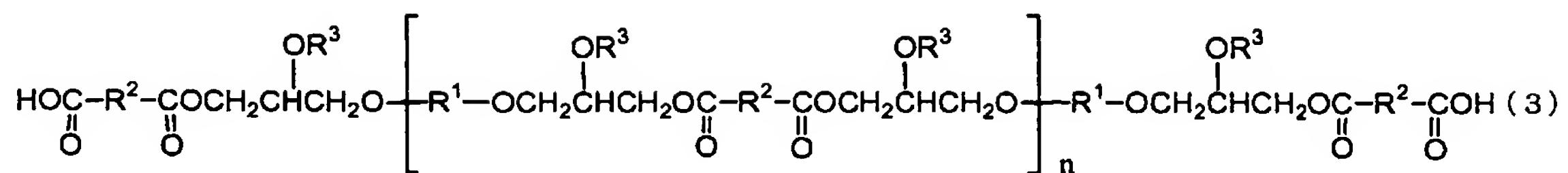
[0024] また、本発明の感光性樹脂組成物は、(D)(a)(メタ)アクリル酸エステルモノマーと所定の官能基(I)を有するモノマーとを共重合して得られる樹脂と、(b)所定の官能基(II)及び不飽和基を有する化合物と、官能基(I)と官能基(II)との反応により重合させて得られる、不飽和基を有する樹脂を更に含有することが好ましい。

[0025] 上記(D)成分を更に含むことにより、感光性樹脂組成物の可撓性をより向上させる

ことができ、しかも、その感光性樹脂組成物の耐めつき性をより確実に得ることができ
る傾向にある。

- [0026] ここで、官能基(I)が、ヒドロキシル基、カルボキシル基、エポキシ基及びイソシアナト基からなる群より選択される少なくとも一種であることが好ましい。
- [0027] さらに、官能基(I)を有するモノマーが、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、フェニルグリシジルエーテル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、 β -(メタ)アクリロイルオキシエチルハイドロジェンサクシネット、グリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アリルグリシジルエーテル、ビニルイソシアネート、(メタ)アクリルイソシアネート及び2-(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネートからなる群より選択される少なくとも一種であることが好ましい。
- [0028] また、官能基(II)が、アルデヒド基、ヒドロキシル基、エチレンイミノ基、カルボキシル基、エポキシ基及びイソシアナト基からなる群より選択される少なくとも一種であることが好ましい。
- [0029] さらに、(b)所定の官能基(II)及び不飽和基を有する化合物の不飽和基が、ビニル基、イソプロペニル基、(メタ)アリル基及び(メタ)アクリロイル基からなる群より選択される少なくとも一種であることが好ましい。
- [0030] また、官能基(I)と官能基(II)との組み合わせが、ヒドロキシル基とイソシアナト基、ヒドロキシル基とエポキシ基、ヒドロキシル基とアルデヒド基、ヒドロキシル基とカルボキシル基、ヒドロキシル基とエチレンイミノ基、カルボキシル基とエポキシ基、カルボキシル基とヒドロキシル基、イソシアナト基とヒドロキシル基、及び、エポキシ基とカルボキシル基、からなる群より選択される一種以上の組み合わせであることが好ましい。
- [0031] さらに、(D)不飽和基を有する樹脂のガラス転移温度が-10~60°Cであり、重量平均分子量が10000~200000であり、酸価が50~150mgKOH/gであることが好ましい。これにより、感光性樹脂組成物の硬化膜の電気絶縁性、耐薬品性、及び耐めつき性等が更に向上する傾向にある。
- [0032] また、本発明の感光性樹脂組成物が(D)成分を含有する場合において、上記本発明の効果をより容易かつ確実に得る観点から、上記(A)成分が、下記一般式(3)；

[化5]



で表される変性エポキシ樹脂であることが好ましい。ここで、式(3)中、R¹はジグリシジルエーテル型エポキシ化合物残基である二価の有機基を示し、R²は二塩基酸残基である二価の有機基を示し、R³は水素原子或いは上記一般式(2)で表される基を示し、nは1以上の整数を示す。

[0033] また、上述した本発明の感光性樹脂組成物は、フィルム状の基材上に可撓性の硬化樹脂を形成するために用いられる。したがって、例えば該感光性樹脂組成物を硬化させてFPCの永久マスクとして用いることで、そのFPCを折り曲げても、永久マスクが破壊されることを防止できる。

[0034] 更に、本発明は、支持体と、該支持体上に形成された上述したような感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂組成物層と、を備えることを特徴とする感光性エレメントを提供する。

[0035] このような感光性エレメントを用いると、現像性、高解像度、はんだ耐熱性、耐めつき性、及び可撓性の全てに優れるものであり、これにより高解像、高密着のプリント配線板の効率的な生産が可能となる。

発明の効果

[0036] 本発明によれば、FPCのカバーレイのようなフィルム状の基材上に形成される永久マスクとして要求される特性(特に、光感度、解像度、塗膜性、はんだ耐熱性、耐めつき性、及び可撓性)を同時に十分満足することができる感光性樹脂組成物を調製できる変性エポキシ樹脂、その製造方法及びその感光性樹脂組成物を提供することができる。また、本発明は、このような感光性樹脂組成物を備えた感光性エレメントを提供することもできる。

図面の簡単な説明

[0037] [図1]図1は、実施例で得られた変性エポキシ樹脂のIRスペクトルを示す図である。

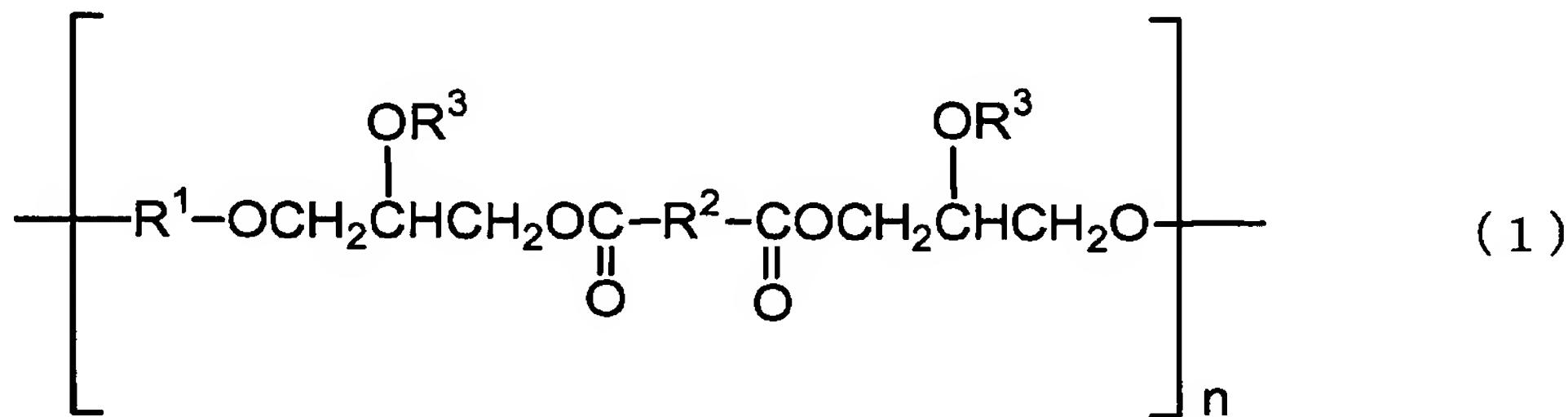
発明を実施するための最良の形態

[0038] 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

[0039] なお、本発明における(メタ)アクリル酸とはアクリル酸及びそれに対応するメタクリル酸を意味し、(メタ)アクリレートとはアクリレート及びそれに対応するメタクリレートを意味し、(メタ)アクリロイル基とはアクリロイル基及びそれに対応するメタクリロイル基を意味し、(メタ)アクリロキシ基とはアクリロキシ基及びそれに対応するメタクリロキシ基を意味する。

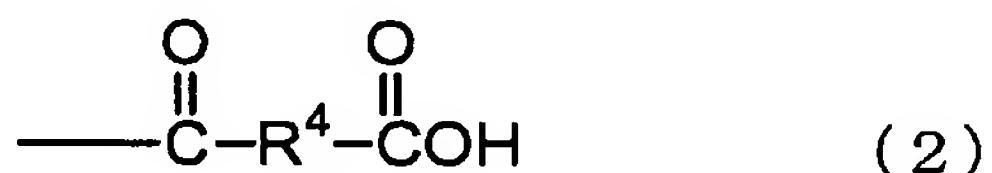
[0040] 本発明の変性エポキシ樹脂は、下記一般式(1)；

[化6]



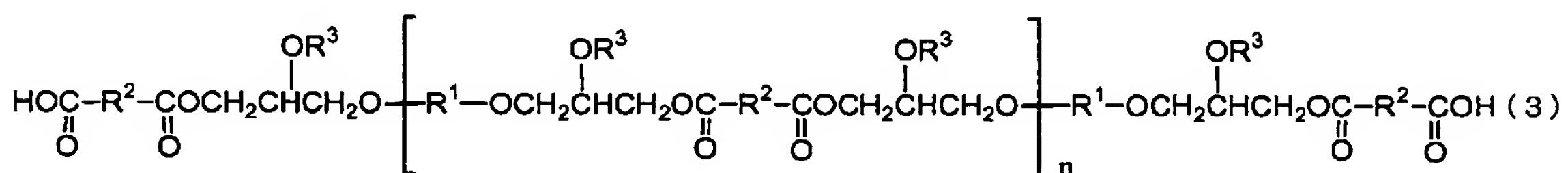
で表される繰り返し単位を有するものである。ここで、式(1)中、R¹はジグリシジルエーテル型エポキシ化合物残基を示し、R²は二塩基酸残基を示し、R³は水素原子或いは下記一般式(2)；

[化7]



で表される基を示し、nは1以上の整数を示す。また、式(2)中、R⁴は酸無水物残基を示す。このような変性エポキシ樹脂としては、例えば、下記一般式(3)；

[化8]



で表されるものが挙げられる。

[0041] 上記変性エポキシ樹脂の重量平均分子量(Mw)は、ゲルパーキエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定することができる(標準ポリスチレンによる換算)。この測

定法によれば、該エポキシ樹脂のMwは、塗膜性(べとつき難さ)の観点、及び希アルカリ水溶液による現像性の観点から、10000ー70000であることが好ましく、2500ー60000であることがより好ましく、30000ー50000であることが更に好ましい。

[0042] なお、上述した一般式(1)で表される変性エポキシ樹脂の構造式中、nの上限値は、R¹、R²、R³及びR⁴の残基の種類によって適宜変化するが、この重量平均分子量が70000となるようなnの値を上限として定めることが好ましい。

[0043] 上記変性エポキシ樹脂の酸価は、以下の方法により測定することができる。まず本発明の変性エポキシ樹脂溶液約1gを精秤した後、その樹脂溶液にアセトンを30g添加し、樹脂溶液を均一に溶解する。次いで、指示薬であるフェノールフタレインをその溶液に適量添加して、0.1NのKOH水溶液を用いて滴定を行う。そして、滴定結果より以下の一般式(5)；

$$A = 10 \times V_f \times 56.1 / (W_p \times I) \quad (5)$$

により酸価を算出する。なお、式中Aは酸価(mgKOH/g)を示し、Vfはフェノールフタレインの滴定量(mL)を示し、Wpは変性エポキシ樹脂溶液重量(g)を示し、Iは変性エポキシ樹脂溶液の不揮発分の割合(質量%)を示す。

[0044] この測定方法によれば、該変性エポキシ樹脂の酸価は、希アルカリ水溶液による現像性の観点、並びに、得られる硬化膜の電気絶縁性、耐薬品性及びめつき耐性等の観点から、70ー200mgKOH/gであることが好ましく、80ー180mgKOH/gであることがより好ましく、90ー160mgKOH/gであることが更に好ましい。

[0045] 次に、上述した変性エポキシ樹脂の製造方法について説明する。

[0046] 該変性エポキシ樹脂の製造方法は、一分子中に二つのグリシジル基を有する、ジグリシジルエーテル型エポキシ化合物と二塩基酸との重合反応により中間生成物を得る第一工程と、中間生成物に酸無水物を付加することにより上述したような変性エポキシ樹脂を得る第二工程とを含むものである。

[0047] なお、上述した一般式(1)中のR¹で示されたジグリシジルエーテル型エポキシ化合物残基は、ジグリシジルエーテル型エポキシ化合物の構造中、グリシジル基を除いた部分となる。また、上述した一般式(1)中のR²で示された二塩基酸残基は、二塩基酸化合物の構造中、二塩基酸官能基を除いた部分となる。

[0048] (第一工程)

第一工程において原料として用いられるジグリシジルエーテル型エポキシ化合物は特に限定されないが、一分子中に一つ以上のフェノキシ基をさらに有することが好ましく、一分子中に二つ以上のフェノキシ基をさらに有することがより好ましい。

[0049] ジグリシジルエーテル型エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテル等のビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールFジグリシジルエーテル等のビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールSジグリシジルエーテル等のビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビフェノールジグリシジルエーテル等のビフェノール型エポキシ樹脂、ビキシレノールジグリシジルエーテル等のビキシレノール型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル等の水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、及び、それらの二塩基酸変性ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂などが挙げられる。これらの中で、耐熱性、耐薬品性に優れ、硬化により比較的収縮しないことからビスフェノールA型エポキシ樹脂が好ましい。これらは1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。

[0050] これらの化合物としては市販のものを用いることができる。例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテルとしては、エピコート828、エピコート1001及びエピコート1002(いずれもジャパンエポキシレジン社製、商品名)等を挙げることができる。ビスフェノールFジグリシジルエーテルとしては、エピコート807(ジャパンエポキシレジン社製、商品名)等を挙げることができ、ビスフェノールSジグリシジルエーテルとしては、EB PS-200(日本化薬社製、商品名)及びエピクロンEXA-1514(大日本インキ化学工業社製、商品名)等を挙げることができる。また、ビフェノールジグリシジルエーテルとしては、YL-6121(ジャパンエポキシレジン社製、商品名)等を挙げることができ、ビキシレノールジグリシジルエーテルとしてはYX-4000(ジャパンエポキシレジン社製、商品名)等を挙げができる。更に水添ビスフェノールAジグリシジルエーテルとしては、ST-2004及びST-2007(いずれも東都化成社製、商品名)等を挙げることができ、上述した二塩基酸変性ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂としては、ST-5100及びST-5080(いずれも東都化成社製、商品名)等を挙げができる。

[0051] これらのジグリシジルエーテル型エポキシ化合物は、そのエポキシ当量(1当量のエポキシ基を含む化合物のグラム重量)をJIS K 7236「エポキシ樹脂のエポキシ当量の求め方」により測定することができる。この測定法によると、該エポキシ化合物のエポキシ当量は、希アルカリ水溶液による現像性の観点から、160～3300であることが好ましく、180～980であることが更に好ましい。

[0052] 二塩基酸化合物としては、ジカルボン酸が好ましく、具体的には、例えば、マレイン酸、コハク酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸及びメチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸などが挙げられる。これらの二塩基酸のなかで、テトラヒドロフタル酸がより好ましい。これらは1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。

[0053] 第一工程における重合反応は、常法により行われることができる。ジグリシジルエーテル型エポキシ化合物と二塩基酸との配合比は、変性エポキシ樹脂の分子量の観点、希アルカリ水溶液による現像性の観点、貯蔵安定性の観点、及び塗膜性の観点等から、官能基当量比(カルボキシル基／エポキシ基)で表すと、1.03～1.30であることが好ましい。

[0054] 第一工程における重合反応に用いられる触媒としては、例えば、ホスフィン類、アルカリ金属化合物及びアミン類等が挙げられる。具体的には、例えば、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィンなどのホスフィン類、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属化合物、トリエタノールアミン、N, N'-ジメチルピペラジン、トリエチルアミン、トリーn-プロピルアミン、ヘキサメチレンテラミン、ピリジン、テトラメチルアンモニウムプロマイドなどのアミン類が挙げられる。これらは1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。

[0055] これらのなかで、第一工程における重合反応に用いられる触媒としては、9.0以下のpKaを有する三級アミンが好ましく、7.3以下のpKaを有する三級アミンがより好ましい。このような触媒を用いることにより、最終的に上述した一般式(1)で表される変性エポキシ樹脂を選択的に合成することができる。また、上述した具体的な触媒のうち、得られる変性エポキシ樹脂中の結合種(エーテル型網目結合及び／又はエステ

ル型網目結合)によるゲル化を防止する観点から、ホスフィン類、アルカリ金属化合物以外のもの、或いは三級アミンであって9.0以下のpKaを有するものを用いることが好ましい。

[0056] 上述した第一工程における重合反応により生成する中間生成物は、その分子内に、カルボキシル基とグリシジル基との反応により生成したエステル結合による鎖状構造、水酸基とグリシジル基との反応により生成したエーテル結合による網目構造、及び水酸基とカルボキシル基との反応により生成したエステル結合による網目構造を形成しうる。得られる中間生成物が、これらの構造のうちエーテル結合による網目構造及びエステル結合による網目構造を分子内に多く有する場合、全体として三次元構造を形成する傾向にあると考えられる。従って、該中間生成物及び後述する第二工程後に得られる変性エポキシ樹脂はゲル化する傾向にあるので、このような樹脂を用いることにより形成されるレジスト膜の未硬化部分は希アルカリ水溶液等を用いた現像によっても除去されない傾向にある。

[0057] 一方、上述した触媒を用いることにより合成された中間生成物は、さらにこれを用いた第二工程を経ることにより、一般式(1)で表されるものを初めとして、分子内にエステル結合による鎖状結合を多く有し、全体として鎖状構造を有する変性エポキシ樹脂を得ることができるので、ゲル化し難い傾向にあると考えられる。したがって、このような変性エポキシ樹脂を用いることにより形成されるレジスト膜の未硬化部分は、希アルカリ水溶液等を用いた現像によって容易に除去される。

[0058] かかる触媒の使用量は、重合反応速度の観点、並びに感光性樹脂組成物より得られる硬化膜の耐熱性及び電食絶縁性等の観点から、ジグリシジルエーテル型エポキシ化合物及び二塩基酸の総量100質量部に対して、1ー10質量部であることが好ましい。

[0059] 第一工程における反応温度は、重合反応速度の観点及び副反応の進行防止の観点から、100ー150°Cであることが好ましい。

[0060] (第二工程)
第二工程においては、第一工程により生成した中間生成物と酸無水物とを反応させることにより、変性エポキシ樹脂を生成する。

[0061] なお、上述した一般式(2)中のR⁴で示された酸無水物残基は、酸無水物化合物の構造中、酸無水物官能基を除いた部分となる。

[0062] 酸無水物化合物としては、例えば、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水クロレンド酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸などの二塩基性酸無水物、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物などの芳香族多価カルボン酸無水物、その他これに付随する例えば5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物のような多価カルボン酸無水物のような多価カルボン酸無水物誘導体等が挙げられる。

[0063] これらのなかで、二塩基性酸無水物を用いることが好ましく、ジカルボン酸無水物を用いることがより好ましい。これらは1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。

[0064] 酸無水物の添加量は、希アルカリ水溶液による現像性の観点、並びに、最終的に得られる硬化膜の耐熱性及び電食絶縁性の観点等から、官能基当量比(添加する酸無水物中の酸無水物基／第一工程において生成する中間生成物の水酸基)で表すと、0.6～1.3であることが好ましい。

[0065] 第二工程における反応温度は、反応速度の観点及び副反応を防止する観点から、80～130℃であることが好ましい。

[0066] 上述のような第一工程、第二工程を含む製造方法により、上述した一般式(1)で表される繰り返し単位を有する、例えば、上述した一般式(3)で表される変性エポキシ樹脂を製造することができる。

[0067] また、この変性エポキシ樹脂の製造方法において、通常、適当量の溶媒が用いられる。具体的には、例えば、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサンノン若しくはメチルシクロヘキサンノン等のケトン化合物、トルエン、キシレン若しくはテトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素化合物、セロソルブ、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、カルビトール、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチ

ルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル若しくはトリエチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル化合物、上記グリコールエーテル化合物の酢酸エステル化合物等のエステル化合物、エチレングリコール若しくはプロピレングリコール等のアルコール化合物、または、石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ若しくはソルベントナフサ等の石油系溶剤などが挙げられる。

[0068] このようにして得られた本発明の変性エポキシ樹脂は、例えば感光性樹脂組成物に含有して用いられる。該感光性樹脂組成物は、上述した変性エポキシ樹脂((A)成分とする)の他に、(B)分子内に少なくとも一つのエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物と、(C)光重合開始剤と、を含有するものである。

[0069] (B)成分である分子内に少なくとも1つのエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物(以下、単に「光重合性化合物」という。)としては、例えば、ビスフェノールA系(メタ)アクリレート化合物;多価アルコールに α , β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物;グリシジル基含有化合物に α , β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物;ウレタン結合を有する(メタ)アクリレート化合物等のウレタンモノマー又はウレタンオリゴマーが挙げられ、これら以外にも、ノニルフェノキシポリオキシエチレンアクリレート; γ -クロロ- β -ヒドロキシプロピル- β '-(メタ)アクリロイルオキシエチル- α -フタレート、 β -ヒドロキシアルキル- β '-(メタ)アクリロイルオキシアルキル- α -フタレート等のフタル酸系化合物;(メタ)アクリル酸アルキルエステル、EO変性ノニルフェニル(メタ)アクリレート等が例示可能である。これらは1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。

[0070] ビスフェノールA系(メタ)アクリレート化合物としては、例えば、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシポリエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシポリプロポキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシポリブトキシ)フェニル)プロパン及び2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシポリエトキシポリプロポキシ)フェニル)プロパン等が挙げられる。

[0071] 2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシポリエトキシ)フェニル)プロパンとしては、例えば、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシジエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシジエトキシ)フェニル)プロパン等が挙げられる。

メタ)アクリロキシトリエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシテトラエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシペントエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシヘキサエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシヘプタエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシオクタエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシノナエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシウンデカエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシドデカエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシトリデカエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシテトラデカエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシペントデカエトキシ)フェニル)プロパン及び2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシヘキサデカエトキシ)フェニル)プロパン等が挙げられ、2, 2-ビス(4-(メタクリロキシペントエトキシ)フェニル)プロパンは、BPE-500(新中村化学工業製、商品名)として商業的に入手可能であり、2, 2-ビス(4-(メタクリロキシペントデカエトキシ)フェニル)プロパンは、BPE-1300(新中村化学工業製、商品名)として商業的に入手可能である。これらは1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。

ロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシペンタデカプロポキシ)フェニル)プロパン及び2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシヘキサデカプロポキシ)フェニル)プロパン等が挙げられる。これらは1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。

[0073] 2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシポリエトキシポリプロポキシ)フェニル)プロパンとしては、例えば、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシジエトキシオクタプロポキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシテトラエトキシテトラプロポキシ)フェニル)プロパン及び2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシヘキサエトキシヘキサプロポキシ)フェニル)プロパン等が挙げられる。これらは1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。

[0074] 多価アルコールに α , β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物としては、例えば、 α , β -不飽和カルボン酸として(メタ)アクリル酸等を用いたものが挙げられる。具体的には、エチレン基の数が2-14であるポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレン基の数が2-14であるポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレン基の数が2-14でありプロピレン基の数が2-14であるポリエチレン・ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、EO・PO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート及びジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらは1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。

[0075] なお、「EO」とは「エチレンオキシド」のことをいい、「PO」とは「プロピレンオキシド」のことをいう。また、「EO変性」とはエチレンオキシドユニット($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$)のブロック構造を有することを意味し、「PO変性」とはプロピレンオキシドユニット($-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$)のブロック構造を有することを意味する。

[0076] グリシジル基含有化合物に α , β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物としては、例えば、 α , β -不飽和カルボン酸として(メタ)アクリル酸等を用いたもの

が挙げられる。具体的には、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリ(メタ)アクリレート及び2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシ-2-ヒドロキシ-プロピルオキシ)フェニル等が挙げられる。

[0077] ウレタンモノマーとしては、例えば、 β 位にOH基を有する(メタ)アクリルモノマーとイソホロンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート、2, 4-トルエンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物との付加反応物、トリス((メタ)アクリロキシテトラエチレングリコールイソシアネート)ヘキサメチレンイソシアヌレート、EO変性ウレタンジ(メタ)アクリレート、及び、EO又はPO変性ウレタンジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0078] 更に、(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチルエステル、(メタ)アクリル酸エチルエステル、(メタ)アクリル酸ブチルエステル及び(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルエステル等が挙げられる。

[0079] これら(B)成分は、1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。

[0080] (C)成分である光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、N, N'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-プロパン-1等の芳香族ケトン;アルキルアントラキノン等のキノン類;ベンゾインアルキルエーテル等のベンゾインエーテル化合物;ベンゾイン、アルキルベンゾイン等のベンゾイン化合物;ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体;2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体;9-フェニルアクリジン、1, 7-ビス(9, 9'-アクリジニル)ヘプタン等のアクリジン誘導体;N-フェニルグリシン、N-フェニルグリシン誘導体;クマリン系化合物等が挙げられる。これらは1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。

[0081] 感光性樹脂組成物中の(A)成分の含有量は、感光性樹脂組成物層を備える感光性フィルムの端面からのしみ出しを防止する観点、並びに、はんだ耐熱性及び光感度の観点から、(A)成分と(B)成分との総量100質量部に対して、30~70質量部であることが好ましく、45~55質量部であることがより好ましい。

[0082] (B)成分の含有量は、(A)成分と(B)成分との総量100質量部に対して、10～70質量部であることが好ましく、35～55質量部であることがより好ましい。この含有量が10質量部未満では、光感度が不十分となる傾向があり、70質量部を超えると、光硬化物が脆くなる傾向がある。

[0083] (C)成分の含有量は、光感度の観点及びはんだ耐熱性の観点から、(A)成分と(B)成分との総量100質量部に対して、0.1～20質量部であることが好ましく、0.2～10質量部であることがより好ましい。

[0084] また、本発明の感光性樹脂組成物は、(D) (a) (メタ)アクリル酸エステルモノマーと所定の官能基(I)を有するモノマーとを共重合して得られる樹脂と、(b)所定の官能基(II)及び不飽和基を有する化合物とを、官能基(I)と官能基(II)との反応により重合させて得られる不飽和基を有する樹脂を更に含有することが好ましい。ここで、(a)の樹脂は、アクリル系樹脂であり、(D)成分の樹脂は、不飽和基を有するアクリル系樹脂となる。

[0085] (D)成分である不飽和基を有する樹脂のガラス転移温度(T_g)は、-10～60°Cであることが好ましく、10～45°Cであることが更に好ましい。該不飽和基を有する樹脂のガラス転移温度がこの温度範囲となるように調整することにより、本発明の感光性樹脂組成物から得られる硬化膜の可撓性が向上すると共に、FPC上にその硬化膜を形成した際のFPCの反りが小さくなる傾向にあり、さらには、該感光性樹脂組成物の塗膜のべとつきも抑制される傾向にある。

[0086] (D)成分である不飽和基を有する樹脂の重量平均分子量(M_w)は、GPCにより測定することができる(標準ポリスチレンによる換算)。この測定法によれば、該不飽和基を有する樹脂の M_w は、塗膜性(べとつき難さ)の観点、及び希アルカリ水溶液による現像性の観点から、10000～200000であることが好ましく、30000～100000であることが更に好ましい。

[0087] (D)成分である不飽和基を有する樹脂の酸価は、希アルカリ水溶液による現像性の観点、並びに、得られる硬化膜の電気絶縁性、耐薬品性及び耐めつき性等の観点から、50～150mgKOH/gであることが好ましく、70～110mgKOH/gであることが更に好ましい。

[0088] 上記(a)アクリル系樹脂を得る際の共重合成分である(メタ)アクリル酸エステルモノマーとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート及びドデシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらは1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。

[0089] また、上記(メタ)アクリル酸エステルモノマー以外にも、ステレン、ビニルトルエン、 α -メチルステレン等のステレン系モノマー；(メタ)アクリロニトリル；(メタ)アクリルアミド；酢酸ビニル等を使用することができる。これらは1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。

[0090] 上記(a)アクリル系樹脂を得る際の共重合成分である官能基(I)を有するモノマーとしては、(メタ)アクリル酸エステルモノマーと共重合可能な不飽和基を有し、かつ、官能基(I)を少なくとも1つ有するモノマーが挙げられる。

[0091] 官能基(I)としては、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、エポキシ基、イソシアナト基等が挙げられ、これらの中でヒドロキシル基、カルボキシル基であることが好ましい。

[0092] ヒドロキシル基を有するモノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート及びフェニルグリシジルエーテル(メタ)アクリレート等が挙げられる。カルボキシル基を有するモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、イタコン酸及び β -(メタ)アクリロイルオキシエチルハイドロジェンサクシネート等が挙げられる。エポキシ基を有するモノマーとしては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート及び(メタ)アリルグリシジルエーテル等が挙げられる。イソシアナト基を有するモノマーとしては、例えば、ビニルイソシアネート、(メタ)アクリルイソシアネート及び2-(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネート等が挙げられる。これら官能基(I)を有するモノマーは、1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。

[0093] 上記(b)官能基(II)及び不飽和基を有する化合物としては、例えば、ビニル基、イ

ソプロペニル基、(メタ)アリル基、(メタ)アクリロイル基等のような不飽和基を有し、かつ、官能基(I)と反応することができる官能基(II)を少なくとも1つ有する化合物が挙げられる。

[0094] 上記官能基(II)は、官能基(I)と反応(結合)できるように、官能基(I)の種類に応じて種々選択することができる。例えば、官能基(I)がヒドロキシル基の場合、官能基(II)としては、例えば、イソシアナト基、エポキシ基、アルデヒド基、カルボキシル基、エチレンイミノ基等が挙げられる。また、官能基(I)がカルボキシル基の場合は、官能基(I)としては、例えば、エポキシ基、ヒドロキシル基等が挙げられる。また、官能基(I)がイソシアナト基の場合は、官能基(II)としては、例えば、ヒドロキシル基等が挙げられる。また、官能基(I)がエポキシ基の場合は、官能基(II)としては、例えば、カルボキシル基等が挙げられる。

[0095] (b)官能基(II)及び不飽和基を有する化合物としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、フェニルグリシジルエーテル(メタ)アクリレート等のヒドロキシル基を有するモノマー；(メタ)アクリル酸、イタコン酸、 β -(メタ)アクリロイルオキシエチルハイドロジェンサクシネート等のカルボキシル基を有するモノマー；グリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アリルグリシジルエーテル等のエポキシ基を有するモノマー；ビニルイソシアネート、(メタ)アクリルイソシアネート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネート等のイソシアナト基を有するモノマー；(メタ)アクロレイン等のアルデヒド基を有するモノマー；2-(1-アジリジニル)エチル(メタ)アクリレート、4-(1-アジリジニル)ブチル(メタ)アクリレート等のエチレンイミノ基を有するモノマー等が挙げられる。これらの官能基(II)及び不飽和基を有する化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0096] 上述のように感光性樹脂組成物が(D)成分を更に含む場合には、感光性樹脂組成物中の(A)成分の含有量は、感光性樹脂組成物層を備える感光性フィルムの端面からのしみ出しを防止する観点、並びに、現像性及びはんだ耐熱性の観点から、(A)成分、(B)成分及び(D)成分の総量100質量部に対して、30～60質量部であることが好ましく、40～50質量部であることがより好ましい。

[0097] (B)成分の含有量は、(A)成分、(B)成分及び(D)成分の総量100質量部に対して、10—70質量部であることが好ましく、35—55質量部であることがより好ましい。この含有量が10質量部未満では、光感度が不十分となる傾向があり、70質量部を超えると、感光性樹脂組成物の光硬化物が脆くなる傾向がある。

[0098] (D)成分の含有量は、(A)成分、(B)成分及び(D)成分の総量100質量部に対して、1—20質量部であることが好ましく、5—15質量部であることがより好ましい。この含有量が1質量部未満では、可撓性、はんだ耐熱性又は耐めつき性が不十分となる傾向があり、20質量部を超えると、感光性樹脂組成物の塗膜がべとつき易くなる傾向がある。なお、(D)成分の含有量が多くなるほど、感光性樹脂組成物の硬化膜の伸び率は増加する傾向があり、また、引張弾性率及び引張強度は低下する傾向がある。

[0099] (C)成分の含有量は、光感度の観点及びはんだ耐熱性の観点から、(A)成分、(B)成分及び(D)成分の総量100質量部に対して、0.1—20質量部であることが好ましく、0.2—10質量部であることがより好ましい。

[0100] また、感光性樹脂組成物には、必要に応じて、メラミン樹脂若しくはイソシアネートのブロック体等の熱硬化成分、マラカイトグリーン等の染料、トリブロモフェニルスルホン若しくはロイコクリスタルバイオレット等の光発色剤、熱発色防止剤、p-トルエンスルホンアミド等の可塑剤、フタロシアニングリーン若しくはフタロシアニンブルー等のフタロシアニン系、アゾ系等の有機顔料若しくは二酸化チタン等の無機顔料、シリカ、アルミナ、タルク、炭酸カルシウム若しくは硫酸バリウム等の無機顔料からなる充填剤、消泡剤、難燃剤、安定剤、密着性付与剤、レベリング剤、酸化防止剤、香料或いはイメージング剤などを、(A)成分と(B)成分との総量100質量部に対して各々0.01—20質量部程度含有することができる。また、感光性樹脂組成物が(D)成分を更に含む場合には、(A)成分、(B)成分及び(D)成分の総量100質量部に対して各々0.01—20質量部程度含有することができる。これらは1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。また、アクリル系共重合体等の、(A)成分又は(D)成分以外のポリマー成分を併用しても良い。

[0101] 更に、感光性樹脂組成物は、必要に応じて、メタノール、エタノール、アセトン、メチ

ルエチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、トルエン、N, N-ジメチルホルムアミド、プロピレングリコールモノメチルエーテル等の溶剤又はこれらの混合溶剤に溶解し、固体分30～70質量%程度の溶液として塗布することができる。

- [0102] 次に、本発明の感光性エレメントについて説明する。
- [0103] 本発明の感光性エレメントは、支持体と、該支持体上に形成された本発明の感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂組成物層とを備えるものである。感光性樹脂組成物層上には、該感光性樹脂組成物層を被覆する保護フィルムを更に備えていてよい。
- [0104] 感光性樹脂組成物層は、本発明の感光性樹脂組成物を上記溶剤又は混合溶剤に溶解して固体分30～70質量%程度の溶液とした後に、かかる溶液を支持体上に塗布して形成することが好ましい。感光性樹脂組成物層の厚みは、用途により異なるが、加熱及び／又は熱風吹き付けにより溶剤を除去した乾燥後の厚みで、10～100 μm であることが好ましく、20～60 μm であることがより好ましい。この厚みが10 μm 未満では工業的に塗工困難な傾向があり、100 μm を超えると本発明により奏される上述の効果が小さくなりやすく、特に、可撓性及び解像度が低下する傾向にある。
- [0105] 感光性エレメントが備える支持体としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル等の耐熱性及び耐溶剤性を有する重合体フィルムなどが挙げられる。
- [0106] 支持体の厚みは、5～100 μm であることが好ましく、10～30 μm であることがより好ましい。この厚みが5 μm 未満では現像前に支持体を剥離する際に当該支持体が破れやすくなる傾向があり、また、100 μm を超えると解像度及び可撓性が低下する傾向がある。
- [0107] 上述したような支持体と感光性樹脂組成物層との2層からなる感光性エレメント又は支持体と感光性樹脂組成物層と保護フィルムとの3層からなる感光性エレメントは、例えば、そのまま貯蔵してもよく、又は保護フィルムを介在させた上で巻芯にロール状に巻き取って保管することができる。
- [0108] 本発明の感光性エレメントを用いたレジストパターンの形成方法は、必要に応じて上述した感光性エレメントから保護フィルムを除去する除去工程と、該感光性エレメ

ントを感光性樹脂組成物層、支持体の順に回路形成用基板上に積層する積層工程と、活性光線を、必要に応じて支持体を通して、感光性樹脂組成物層の所定の部分に照射して、感光性樹脂組成物層に光硬化部を形成させる露光工程と、光硬化部以外の感光性樹脂組成物層を除去する現像工程とを含むものである。なお、回路形成用基板とは、絶縁層と、絶縁層上に形成された導電体層(銅、銅系合金、ニッケル、クロム、鉄、ステンレス等の鉄系合金、好ましくは銅、銅系合金、鉄系合金からなる)とを備えた基板をいう。

[0109] 必要に応じて保護フィルムを除去する除去工程後の積層工程における積層工程としては、感光性樹脂組成物層を加熱しながら回路形成用基板に圧着することにより積層する方法等が挙げられる。かかる積層の際の雰囲気は特に制限されないが、密着性及び追従性等の見地から減圧下で積層することが好ましい。積層される表面は、通常、回路形成用基板の導電体層の面であるが、当該導電体層以外の面であってもよい。感光性樹脂組成物層の加熱温度は70ー130°Cとすることが好ましく、圧着圧力は0.1ー1.0MPa程度とすることが好ましく、周囲の気圧は4000Pa以下とすることが好ましいが、これらの条件には特に制限はない。また、感光性樹脂組成物層を上記のように70ー130°Cに加熱すれば、予め回路形成用基板を予熱処理することは必要ではないが、積層性を更に向上させるために、回路形成用基板の予熱処理を行うこともできる。

[0110] このようにして積層が完了した後、露光工程において感光性樹脂組成物層の所定部分に活性光線を照射して光硬化部を形成せしめる。光硬化部の形成方法としては、アートワークと呼ばれるネガ又はポジマスクパターンを通して活性光線を画像状に照射する方法が挙げられる。この際、感光性樹脂組成物層上に存在する支持体が透明の場合には、そのまま活性光線を照射することができるが、不透明の場合には、支持体を除去した後に感光性樹脂組成物層に活性光線を照射する。

[0111] 活性光線の光源としては、公知の光源、例えば、カーボンアーク灯、水銀蒸気アーク灯、超高压水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ等の紫外線を有効に放射するものを用いることができる。また、写真用フラッド電球、太陽ランプ等の可視光を有効に放射するものを用いることもできる。

[0112] 次いで、露光後、感光性樹脂組成物層上に支持体が存在している場合には、支持体を除去した後、現像工程において、ウェット現像、ドライ現像等で光硬化部以外の感光性樹脂組成物層を除去して現像し、レジストパターンを形成させる。ウェット現像の場合は、アルカリ性水溶液、水系現像液、有機溶剤等の、感光性樹脂組成物に対応した現像液を用いて、例えば、スプレー、揺動浸漬、ブラッシング、スクラッピング等の公知の方法により現像する。現像液としては、安全かつ安定であり、操作性が良好なものが用いられ、例えば、20—50°Cの炭酸ナトリウムの希薄溶液(1—5質量%水溶液)等が用いられる。

[0113] 上述の形成方法により得られたレジストパターンは、フィルム状の基材上に可撓性の硬化樹脂を形成するために用いられると好ましく、フィルム状の基材上に形成される永久マスクとして使用されるとより好ましい。例えば、FPCのカバーレイとして用いる場合は、上記現像工程終了後、FPCのカバーレイとしてのはんだ耐熱性、耐薬品性等を向上させる目的で、高圧水銀ランプによる紫外線照射や加熱を行うことが好ましい。紫外線を照射させる場合は必要に応じてその照射量を調整することができ、例えば0.2—10J/cm²程度の照射量で照射を行うこともできる。紫外線の照射の際に、予めレジストパターンを予熱処理することは必要ではないが、はんだ耐熱性、耐薬品性等を更に向上させるために、レジストパターンを60—150°Cに予熱処理することもできる。また、レジストパターンを加熱する場合は、100—170°C程度の範囲で、15—90分間程度の範囲で行われることが好ましい。更に紫外線照射と加熱とを同時に行うこともでき、いずれか一方を実施した後、他方を実施することもできる。

[0114] このカバーレイは、基板にはんだ付けを施した後の配線の保護膜を兼ね、優れた可撓性及び絶縁性等を有するので、FPCの永久マスクとして有効である。

[0115] このようにしてレジストパターン(カバーレイ)を備えられた基板は、その後、LSIなどの部品実装(例えば、はんだ付け)がなされ、そして、カメラ等の電子機器へ装着される。

実施例

[0116] (実施例)

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に

限定されるものではない。

[0117] (A)成分である変性エポキシ樹脂を以下の方法により調製した。まず、攪拌機、還流冷却機、温度計及び窒素ガス導入管を備えたフラスコに、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エピコート1001、ジャパンエポキシレジン社製、エポキシ当量479g／eq、商品名)182.7質量部、シクロヘキサン64.0質量部及びトルエン30.0質量部を仕込み、窒素ガスを吹き込みながら、130°Cに加熱した状態で攪拌することにより、エポキシ樹脂に含まれる水分の還流脱水を行った。次いで、これにテトラヒドロフタル酸(新日本理化社製)34.9質量部とジメチルパラトルイジン(三星化学社製)3.6質量部を添加し、140°Cで4時間保温した。そして、テトラヒドロ無水フタル酸(新日本理化社製)108.0部を添加し、120°Cで3時間保温させることにより、(A)成分である変性エポキシ樹脂を得た。その後、該変性エポキシ樹脂をメチルエチルケトン127.0部で希釈した。得られた変性エポキシ樹脂の重量平均分子量は49000であり、固形分は57.0%であり、酸価は133mgKOH/gであった。また、得られた変性エポキシ樹脂のIRスペクトルを図1に示す。なお、IRスペクトルは、「FTS135」(デジラボ・ジャパン社製)により測定した。

[0118] また、変性エポキシ樹脂の重量平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定し、標準ポリスチレンの検量線を使用して換算した値)は、下記の条件で測定した。

(GPC条件)

ポンプ:日立 L-6000型[(株)日立製作所製]

検出器:日立 L-4000型UV[(株)日立製作所製]

カラム:Gelpack GL-S300MDT-5 (2本)(日立化成工業(株)製、商品名)

カラムサイズ:8mm ϕ × 300mm

溶離液:DMF/THF=1/1 + リン酸0.06M + 臭化リチウム0.06M

試料濃度:5mg/1mL

注入量:5 μ L

圧力:35kgf/cm²

流量:1.0mL/分

[0119] 次に、(B)成分の構成材料となるウレタン樹脂を以下の方法により調製した。まず、攪拌機、還流冷却機、温度計及び空気導入管を備えたフラスコに空気を導入させた後、ポリカーボネートジョール(プラクセルCD205PL、ダイセル化学工業社製、重量平均分子量500、商品名)196.8質量部、ジメチロールブタン酸(三菱化学社製)58.3質量部、ジエチレングリコール(日曹丸善ケミカル社製)37.6質量部、1,4-シクロヘキサンジメタノールモノアクリレート(三菱化学社製)148.1質量部、p-メトキシフェノール(和光純薬工業社製)0.55質量部、ジブチル錫ラウレート(東京ファインケミカル社製、L101)0.55質量部及びメチルエチルケトン110.2質量部を仕込み、空気流下で65°Cまで攪拌しながら昇温した。

[0120] 次いで、滴下容器にトリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(VESTANAT TM DI、ヒュルスジャパン社製、商品名)305.9質量部を仕込み、反応容器温度を65±3°Cに保持した状態で、3時間かけて反応容器に均一に滴下した。滴下終了後、滴下容器をメチルエチルケトン76.5質量部を用いて洗浄し、洗浄液は反応容器にそのまま投入した。更に攪拌しながら2時間保温した後、反応容器温度を75°Cまで昇温した。

[0121] その後、赤外分光光度計を用いてイソシアネート基を示す赤外吸収スペクトルのピークの消失を確認できるまで、75±3°Cで攪拌保温を続けた。75°Cに昇温後、およそ6ー8時間程度でイソシアネート基に基づく赤外吸収スペクトルのピークは消失した。このピークの消失を確認した後、反応容器温度を60°Cまで降温し、メタノール9.3質量部を添加し、60±3°Cで30分保温した。そして、メチルエチルケトンを56.4質量部添加し、ウレタン樹脂を含有する透明な溶液を得た。これを樹脂(2)とする。このウレタン樹脂の固形分は75.6%であり、酸価は22.2mgKOH/gであり、粘度は1810mPa·sであった。

[0122] (実施例1ー4及び比較例1ー3)

まず、表1に示す各成分をそこに示す固形分の配合比(質量基準)で混合することにより、感光性樹脂組成物溶液を得た。なお、表中、樹脂(1)は、酸変性ビスフェノールA型エポキシアクリレートの65質量%カルビトールアセテート/ソルベントナフサ溶液(ZAR-1035、日本化薬社製、商品名)である。また、樹脂(3)は、ビスフェノー

ルAポリオキシエチレンジメタクリレート(BPE-10、新中村化学工業社製、商品名)であり、(C)成分は2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフェリノフェニル)-ブタノン-1(I-369、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商品名)であり、BL3175はヘキサメチレンジイソシアネートをベースイソシアネートとするイソシアヌレート体のメチルエチルケトンオキシムブロック体の75質量%メチルエチルケトン溶液(BL3175、住化バイエルウレタン社製、商品名)である。

[0123] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3
(A)成分	100	100	100	100	90	80	70	—	—	—
樹脂(1)	—	—	—	—	—	—	—	100	100	100
(D)成分	—	—	—	—	10	20	30	—	—	—
(B)成分										
樹脂(2)	53	67	67	57	57	57	57	53	67	67
樹脂(3)	42	42	33	48	48	48	48	42	42	33
(C)成分	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
その他										
BL3175	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
フタロシアニンブルー	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
メチルエチルケトン	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35

注)【表1】中の値は、各成分の固形分の配合比である。(メチルエチルケトンは除く。)

また、表中記号「—」は、該当する成分を含有していないことを示す。

[0124] (実施例5-7)

表1に示す各成分をそこに示す固形分の配合比(質量基準)で混合することにより、感光性樹脂組成物溶液を得た。なお、表中、(D)成分は、Tgが12°C、重量平均分子量が50000、酸価が90mgKOH/gである不飽和基を有するアクリル系樹脂の40質量%メチルエチルケトン/プロピレングリコールモノメチルエーテル溶液(新中村化学工業社製、商品名「AP-29M」)である。また、樹脂(2)、樹脂(3)、及び(C)成分は、上記と同様である。なお、得られた感光性樹脂組成物の重量平均分子量は、上記のGPC条件で測定した。

[0125] 次いで、これらの感光性樹脂組成物溶液を支持層である16 μm厚のポリエチレンテレフタレートフィルム(G2-16、帝人社製、商品名)上にそれぞれ別に、均一に塗布することにより感光性樹脂組成物層を形成し、それを熱風対流式乾燥機を用いて100°Cで約10分間乾燥した。感光性樹脂組成物層の乾燥後の膜厚は、25 μmであった。

[0126] 続いて、感光性樹脂組成物層の支持層と接している側とは反対側の表面上に、ポリエチレンフィルム(NF-13、タマポリ社製、商品名)を保護フィルムとして貼り合わせ、感光性エレメントを得た。

[0127] そして、18 μm厚の銅箔をポリイミド基材に積層したフレキシブルプリント配線板用基板(F30VC1、ニッカン工業社製、商品名)の銅表面を砥粒ブラシで研磨し、水洗後、乾燥した。このフレキシブルプリント配線板用基板上に連続式真空ラミネータ(HLM-V570、日立化成工業社製、商品名)を用いて、ヒートシュー温度100°C、ラミネート速度0.5m/分、気圧4000Pa以下、圧着圧力0.3MPaの条件の下、得られた感光性エレメントを、ポリエチレンフィルムを剥離しつつ積層し、評価用積層体を得た。

[0128] [光感度の評価]

得られた上記評価用積層体上に、ネガとしてストーファー21段ステップタブレットを有するフォトツールを密着させ、オーク製作所社製HMW-201GX型露光機を使用して、該ストーファー21段ステップタブレットの現像後の残存ステップ段数が8.0となるエネルギー量で露光を行った。続いて、常温で一時間静置し、PETフィルムを剥

離した後、30°Cの1質量%炭酸ナトリウム水溶液を60秒間スプレーして現像を行い、80°Cで10分間加熱(乾燥)した。光感度を評価する数値として、上記エネルギー量を用いた。この数値が低いほど、光感度が高いことを示す。結果を表2に示す。

[0129] [解像度の評価]

ストーファー21段ステップタブレットを有するフォトツールと、解像度評価用ネガとしてライン幅/スペース幅が30/30-200/200(単位: μm)の配線パターンを有するフォトツールとを評価用積層体上に密着させ、上述した露光機を用いて、ストーファー21段ステップタブレットの現像後の残存ステップ段数が8.0となるエネルギー量で露光を行った。続いて、常温で一時間静置し、PETフィルムを剥離した後、30°Cの1質量%炭酸ナトリウム水溶液を60秒間スプレーして現像を行い、80°Cで10分間加熱(乾燥)した。ここで、解像度は、現像処理によって矩形のレジスト形状が得られたライン幅間のスペース幅の最も小さい値(単位: μm)により評価した。この値が小さいほど、解像度に優れていることを示す。結果を表2に示す。

[0130] [塗膜性の評価]

得られた評価用積層体に対し、露光を行わずに、該積層体上のポリエチレンテレフタレートを剥離し、その塗膜表面に指を軽く押し付け、指に対する張り付き程度を以下の基準で評価した。すなわち、指に対する張り付きが認められない、又は、ほとんど認められないものは「A」とし、指に対する張り付きが認められるものは「B」とした。結果を表2に示す。

[0131] さらに、得られた評価用積層体上に、ストーファー21段ステップタブレットを有するフォトツールと、カバーレイの信頼性評価用ネガとして配線パターンを有するフォトツールとを密着させ、上述した露光機を使用して、該ストーファー21段ステップタブレットの現像後の残存ステップ段数が8.0となるエネルギー量で露光を行った。次いで、常温で1時間静置した後、該積層体上のポリエチレンテレフタレートを剥離し、光感度評価の場合と同様の現像液及び現像条件でスプレー現像を行い、80°Cで10分間加熱(乾燥)した。続いて、オーク製作所社製紫外線照射装置を使用して $1\text{J}/\text{cm}^2$ のエネルギー量で紫外線照射を行い、更に160°Cで60分間加熱処理を行うことにより、カバーレイを形成した評価用FPCを得た。

[0132] [はんだ耐熱性の評価]

上述のようにして得られた評価用FPCに、ロジン系フラックス(MH-820V、タムラ化研社製、商品名)を塗布した後、260°Cのはんだ浴中に30秒間浸漬してはんだ処理を行った。

[0133] このようにしてはんだめっきを施されたFPC上のカバーレイのクラック発生状況並びに基板からのカバーレイの浮き程度及び剥離程度を目視により観察し、次の基準で評価した。すなわち、カバーレイのクラックの発生が認められず、カバーレイの浮き及び剥離も認められないものは「A」とし、それらのいずれかが認められるものは「B」とした。結果を表2に示す。

[0134] [耐めっき性]

得られた評価用FPCを、無電解ニッケルめっき液(メルプレートNI-865T、メルテックス社製、商品名)の入った85°Cのめっき槽に15分間浸漬し、続いて、無電解金めっき液(メルプレートAU-601、メルテックス社製、商品名)の入った90°Cのめっき槽に10分間浸漬してめっき処理を行った。

[0135] このようにして無電解ニッケルー金めっきを施されたFPC上のカバーレイのクラック発生状況並びに基板からのカバーレイの浮き程度及び剥離程度を目視により観察し、次の基準で評価した。すなわち、カバーレイのクラックの発生が認められず、カバーレイの浮き及び剥離も認められないものは「A」とし、それらのいずれかが認められるものは「B」とした。結果を表2に示す。

[0136] [耐折性(可撓性)の評価]

得られた評価用FPCを、ハゼ折りにより180° 折り曲げ、その際のカバーレイにおけるクラック発生状況を目視により観察し、次の基準で評価した。すなわち、カバーレイにクラックが認められないものは「A」とし、クラックが認められるものは「B」とした。結果を表2に示す。

[0137] [引張弾性率、引張強度、伸び率の評価]

引張弾性率、引張強度、伸び率は、JIS K 7127「プラスチックフィルム及びシートの引張試験方法」に準拠して測定した。結果を表2に示す。

[0138] [表2]

特 性	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3
光感度 (mJ/cm ²)	170	170	190	170	200	200	200	150	150	150
解像度 (μm)	50	50	60	50	50	50	50	40	40	50
塗膜性	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B
はんだ耐熱性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
耐無電解金めつき性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
耐折性(可撓性)	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B
引張弾性率(GPa)	—	—	—	1.35	1.22	1.08	0.97	—	—	—
引張強度(MPa)	—	—	—	41.9	40.4	36.1	31.1	—	—	—
伸び率(%)	—	—	—	4.2	5.9	6.7	7.8	—	—	—

注)【表2】中の記号「—」は、未評価又は未測定であることを示す。

[0139] 表2から明らかなように、実施例1ー7の感光性樹脂組成物を用いた積層体は、光感度、解像度、及び塗膜性に十分優れていることが分かった。また、これらの積層体を用いて得られたFPCは、可撓性に十分優れていることが確認された。さらに、(D)成分を含有する実施例5ー7の感光性樹脂組成物を用いたFPCは、耐めつき性がより優れていることが分かった。

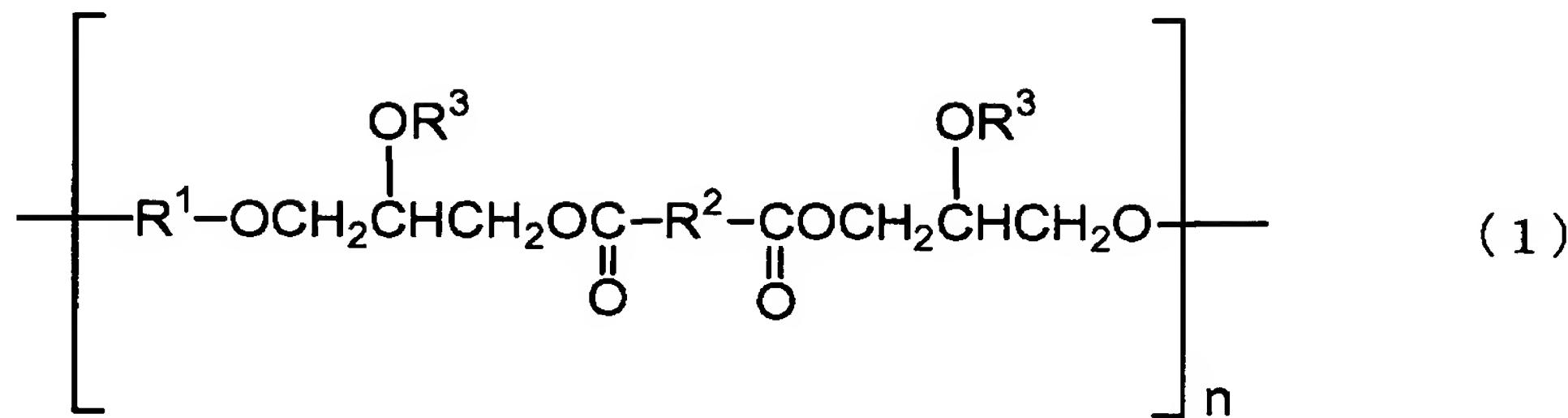
産業上の利用可能性

[0140] 本発明によれば、FPCのカバーレイのようなフィルム状の基材上に形成される永久マスクとして要求される特性(特に、光感度、解像度、塗膜性、はんだ耐熱性、耐めつき性、及び可撓性)を同時に十分満足することができる感光性樹脂組成物を調製できる変性エポキシ樹脂、その製造方法及びその感光性樹脂組成物を提供することができる。また、本発明は、このような感光性樹脂組成物を備えた感光性エレメントを提供することもできる。

請求の範囲

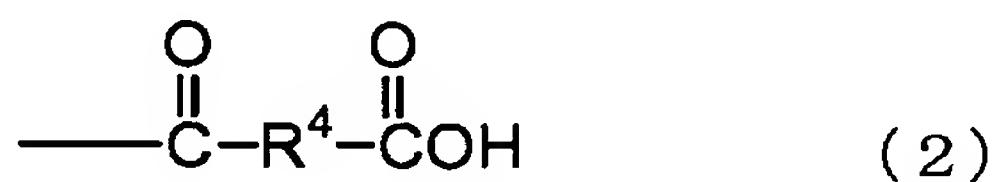
[1] 下記一般式(1)；

[化1]



[式中、R¹はジグリシジルエーテル型エポキシ化合物残基である二価の有機基を示し、R²は二塩基酸残基である二価の有機基を示し、R³は水素原子或いは下記一般式(2)；

[化2]



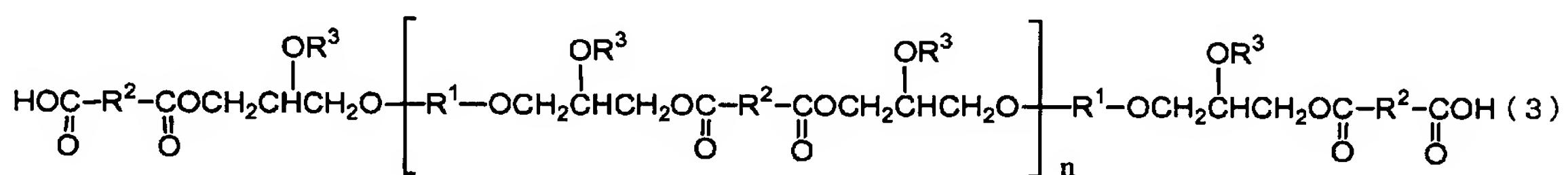
(式中、R⁴は酸無水物残基を示す。)

で表される基を示し、nは1以上の整数を示す。]

で表される繰り返し単位を有する変性エポキシ樹脂。

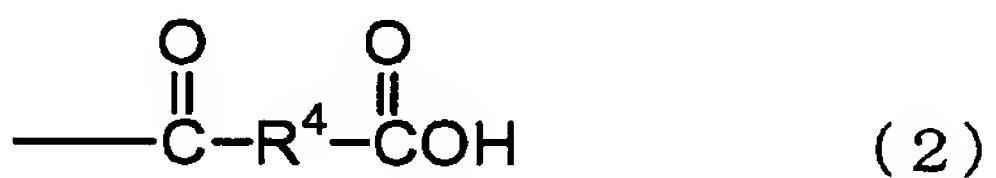
[2] 下記一般式(3)；

[化3]



[式中、R¹はジグリシジルエーテル型エポキシ化合物残基である二価の有機基を示し、R²は二塩基酸残基である二価の有機基を示し、R³は水素原子或いは下記一般式(2)；

[化4]



(式中、R⁴は酸無水物残基を示す。)

で表される基を示し、nは1以上の整数を示す。]

で表される変性エポキシ樹脂。

- [3] ジグリシジルエーテル型エポキシ化合物と二塩基酸との重合反応により中間生成物を得る第一工程と、
前記中間生成物に酸無水物を付加する第二工程と、
を含む変性エポキシ樹脂の製造方法により得られる変性エポキシ樹脂。
- [4] 前記二塩基酸がジカルボン酸であり、
分子内に、カルボキシル基とグリシジル基との反応により生成したエステル結合による鎖状構造を有する請求項1又は3に記載の変性エポキシ樹脂。
- [5] 少なくとも1つのカルボキシル基を有し、10000～70000の重量平均分子量を有する請求項1又は3に記載の変性エポキシ樹脂。
- [6] 10000～70000の重量平均分子量を有する請求項1～4のいずれか一項に記載の変性エポキシ樹脂。
- [7] 70～200mgKOH/gの酸価を有する請求項1～6のいずれか一項に記載の変性エポキシ樹脂。
- [8] ジグリシジルエーテル型エポキシ化合物と二塩基酸との重合反応により中間生成物を得る第一工程と、
前記中間生成物に酸無水物を付加することにより変性エポキシ樹脂を得る第二工程と、を含む変性エポキシ樹脂の製造方法。
- [9] 前記二塩基酸としてジカルボン酸を用いる請求項8記載の変性エポキシ樹脂の製造方法。
- [10] 前記第一工程において、9.0以下のpKaを有する三級アミンを触媒として用いることにより前記重合反応が行われる請求項8又は9に記載の変性エポキシ樹脂の製造方法。
- [11] (A)請求項1～7のいずれか一項に記載の変性エポキシ樹脂と、(B)分子内に少なくとも一つのエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物と、(C)光重合開始剤と、を含有する感光性樹脂組成物。

[12] (D) (a) (メタ)アクリル酸エステルモノマーと所定の官能基(I)を有するモノマーとを共重合して得られる樹脂と、
(b)所定の官能基(II)及び不飽和基を有する化合物と、
を、前記官能基(I)と前記官能基(II)との反応により重合させて得られる、不飽和基を有する樹脂、を更に含有する請求項11に記載の感光性樹脂組成物。

[13] 前記官能基(I)が、ヒドロキシル基、カルボキシル基、エポキシ基及びイソシアナト基からなる群より選択される少なくとも一種である請求項12記載の感光性樹脂組成物。

[14] 前記官能基(I)を有するモノマーが、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、フェニルグリシジルエーテル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、 β -(メタ)アクリロイルオキシエチルハイドロジェンサクシネート、グリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アリルグリシジルエーテル、ビニルイソシアネート、(メタ)アクリルイソシアネート及び2-(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネートからなる群より選択される少なくとも一種である請求項12記載の感光性樹脂組成物。

[15] 前記官能基(II)が、アルデヒド基、ヒドロキシル基、エチレンイミノ基、カルボキシル基、エポキシ基、及びイソシアナト基からなる群より選択される少なくとも一種である請求項12-14のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

[16] 前記(b)所定の官能基(II)及び不飽和基を有する化合物の不飽和基が、ビニル基、イソプロペニル基、(メタ)アリル基、及び(メタ)アクリロイル基からなる群より選択される少なくとも一種である請求項12-15のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

[17] 前記官能基(I)と前記官能基(II)との組み合わせが、ヒドロキシル基とイソシアナト基、ヒドロキシル基とエポキシ基、ヒドロキシル基とアルデヒド基、ヒドロキシル基とカルボキシル基、ヒドロキシル基とエチレンイミノ基、カルボキシル基とエポキシ基、カルボキシル基とヒドロキシル基、イソシアナト基とヒドロキシル基、及び、エポキシ基とカルボキシル基、からなる群より選択される一種以上の組み合わせである請求項12-16のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

[18] (D)不飽和基を有する樹脂のガラス転移温度が-10-60°Cであり、重量平均分子

量が10000～200000であり、酸価が50～150mgKOH／gである請求項12～17のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

- [19] 前記(A)が、請求項2に記載の変性エポキシ樹脂である請求項11～18のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。
- [20] フィルム状の基材上に可撓性の硬化樹脂を形成するために用いられる請求項11～19のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。
- [21] フレキシブルプリント配線板の永久マスク形成に用いられる請求項11～20のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。
- [22] 支持体と、該支持体上に形成された請求項11～21のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂組成物層と、を備える感光性エレメント。

[図1]

